

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-355056

(43)Date of publication of application : 09.12.1992

(51)Int. Cl.

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 03-127320

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

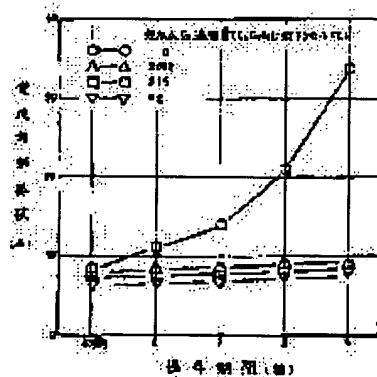
(22)Date of filing : 30.05.1991

(72)Inventor : MIFUJI YASUHIKO
ITO SHUJI
MURAI SUKEYUKI
HASEGAWA MASAKI
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery of 4.0V class excellent in high temperature storage characteristic.

CONSTITUTION: A positive pole 1, adding solid acid to a positive pole active material LiCoO_2 , is used, lithium metal is used for a negative pole 4, and 1 mol/l lithium perchlorate to propylene carbonate is used as a nonaqueous electrolyte. By adding the solid acid to the positive pole, decrease of battery performance, considered with a cause of alkaline in the positive pole active material, is reduced, and a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in high temperature storage characteristic can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009336382 **Image available**

WPI Acc No: 1993-029845/ 199304

XRAM Acc No: C93-013348

XRPX Acc No: N93-022828

Non-aqueous electrolyte soln. sec. battery - has anode with lithium
cobalt complex oxide active substance, cathode able to absorb or liberate
lithium and non-aq. electrolyte soln. NoAbstract

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4355056	A	19921209	JP 91127320	A	19910530	199304 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91127320 A 19910530

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 4355056 A 5 H01M-004/58

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SOLUTION; SEC; BATTERY; ANODE;
LITHIUM; COBALT; COMPLEX; OXIDE; ACTIVE; SUBSTANCE; CATHODE; ABLE; ABSORB
; LIBERATING; LITHIUM; NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SOLUTION; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/58

International Patent Class (Additional): H01M-004/62; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-355056

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58	8222-4K		
	4/62	Z 8222-4K		
	10/40	Z 8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-127320	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)5月30日	(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名) 最終頁に続く

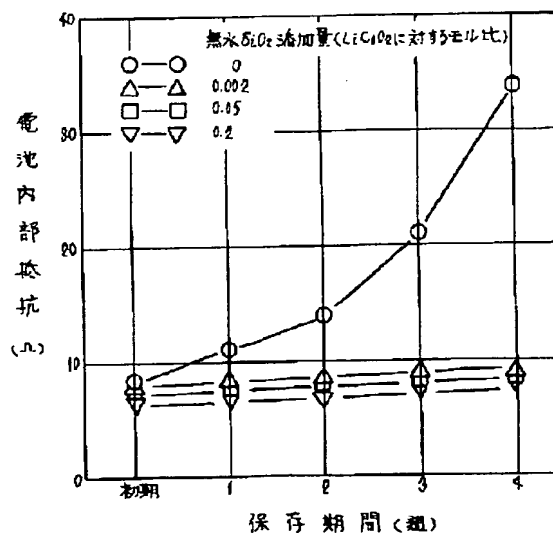
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は高温保存特性に優れた4.0V級の非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極活物質 LiCO_2 に固体酸を添加した正極1を用い、負極4にはリチウム金属を用い、非水電解液としてプロピレンカーボネートに1モル/l 過塩素酸リチウムを用いる。

【効果】 正極への固体酸の添加により、正極活物質中のアルカリが原因と考えられる電池性能の低下を軽減し、高温保存特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 LiCoO_2 で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極と、リチウムを吸蔵放出することのできる負極および非水電解液を有し、前記正極中に固体酸を添加した非水電解液二次電池。

【請求項2】 固体酸が無水 SiO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 IrO_2 から選ばれる少なくとも1つである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 固体酸の添加量が1モルの LiCoO_2 に対して0.002モルから0.2モルである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に正極を改良した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム、リチウム合金またはリチウム化合物を負極とする非水電解液二次電池は高電圧で高エネルギー密度となることが期待され、多くの研究が行われている。

【0003】 特に、これら電池の正極活性物質として MnO_2 や TiS_2 がよく検討されている。これらの正極活性物質は Li に対する電位が3V程度であるが、最近、 LiMn_2O_4 および LiCoO_2 が Li に対して4V以上の電位を示す正極活性物質として注目されている。

【0004】 すなわち、電池の高エネルギー密度を得る手段として容量の拡大とともに電池電圧を高める努力がなされている。

【0005】 このうち、 LiCoO_2 は、その放電容量が大きく、優れた充放電サイクル特性を有する可能性があることから正極活性物質として有望と考えられている。

【0006】 さらに、二次電池として重要な必要特性の1つである充放電サイクル特性を向上するため、 LiCoO_2 への Mn 、 Ni 、 Cr 、 Fe などの添加も試みられ、充放電サイクル特性の一層の向上が図られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記の正極活性物質を用いることにより放電容量が大きく充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を実現できるが、充電電圧が4Vを越えるため、充電後の電池の高温保存特性が不十分であるという問題があった。非水電解液二次電池の高温保存については電池内部の正極活性物質 LiCoO_2 に混在する可能性のある LiOH などのアルカリ、電解液中の微量水分や電解液溶媒の分解が原因となり、電池内部抵抗の増大や充放電容量の低下という問題を引き起こす。特に電池電圧が高くなるほどこれらの現象は顕著になり、また、高温保存時においてより著しいものとなる。

【0008】 電池内部へ持ち込まれる水分については、

電解液の蒸留処理を始めとする精製および正極活性物質の乾燥処理などにより電池内部への水分の持込みを抑える努力がなされている。しかし、充放電を繰り返す必要がある二次電池の場合、特に、充電電圧が4Vを越える場合にはこれら水分の除去などの前処理だけでは良好な高温保存特性を得ることができない。

【0009】 正極活性物質と電解液溶媒との反応やこの反応により生成した物質と負極活性物質との反応が起こりやすくなり、電池の性能低下が生じると考えられる。

【0010】 本発明はこのような課題を解決するもので、高温保存特性を向上した非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため本発明の非水電解液二次電池は、 LiCoO_2 で表わされる複合酸化物を活性物質とする正極、リチウムを吸蔵放出することのできる負極および非水電解液を有し、前記正極中に固体酸を添加したものをを用いる。

【0012】 また、固体酸が無水 SiO_2 、 IrO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 から選ばれる少なくとも1つであることが望ましい。

【0013】 また、固体酸の添加量が1モルの LiCoO_2 に対して0.002モルから0.2モルであることが好ましい。

【0014】

【作用】 この構成により、本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液二次電池内部における固体酸の働きはアルカリとの高い反応性を挙げることができる。

【0015】 本発明における正極活性物質 LiCoO_2 に混在する可能性のある LiOH などのアルカリへの作用を考えることができる。正極中に固体酸を添加することにより、残留アルカリを減少させることが可能で、残留アルカリが原因と考えられる高温保存による電池性能の低下を軽減できる。

【0016】

【実施例】 以下、本発明の実施例の非水電解液二次電池について図面を基にして説明する。

【0017】 (実施例1) 電池の製造は次のようにして行う。正極活性物質として LiCoO_2 10.0gに導電剤としてアセチレンブラック 3.0gを混合し、さらに、無水 SiO_2 3.08g (LiCoO_2 1モルに対して0.05モル)を添加、混合し、さらに、結着剤としてのポリ4-弗化エチレン樹脂4.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmに1トン/cm²でプレス成型して、正極とした。図1において、成型した正極1をケース2に置く。正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4として直径17.5mm厚さ0.3mmのリチウム板を、ポリプロピレン製ガスケット6を付けた封口板5に圧着した。

【0018】非水電解液として、プロピレンカーボネート溶液に1モル/1の過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた。このようにして得た非水電解液をセパレータ3上および負極4上加えた。その後ケース2の上縁部をかしめて電池を封口した。

【0019】さらに、無水 SiO_2 の正極活物質に対する添加濃度（正極活物質に対するモル比）についても検討を行い、その添加濃度範囲は（表1）に示した。

【0020】比較のため、無水 SiO_2 を添加しない正極について上記と同様な方法で電池を製造した。

【0021】電池の高温保存試験を次の方法で行う。すなわち、上記の方法で得られた電池について、20℃において1mAの定電流で4.2ボルトまで充電し、次いでこれを3ボルトまで放電した。この充電放電を10サイクル行った後、11サイクル目の充電が終わった後、60℃で4週間保存した。保存後20℃に戻し、同じ条件で放電した。ここで、容量維持率は次のように定義した。

【0022】

容量維持率 = 100×11 サイクル目の放電電氣量 / 1×20

* 0サイクル目の放電電氣量

また、保存終了後に充電を行い、その後の放電容量を評価した。

【0023】ここで、容量回復率を次のように定義した。

容量回復率 = 100×12 サイクル目の放電電氣量 / 10 サイクル目の放電電氣量

上記各電池の60℃4週間保存にともなう電池内部抵抗の変化を示す図2において、内部抵抗は電池電圧をバイアス電圧とし、1.0kHzにおいて振幅100mVの条件で20℃において測定した。

【0024】無水 SiO_2 を添加しない電池では、保存直後から急激な電池内部抵抗の増加が認められ、4週間後には30Ω以上になる。一方、実施例の電池においては、電池内部抵抗の増加は小さいものである。

【0025】また、（表1）には、各電池の正極合剤1g当りの初期放電容量および4週間後の容量維持率、容量回復率を示す。

【0026】

【表1】

無水珪酸 添加濃度 (正極活物質に 対するモル比)	初期容量 (mAh/g-合剤)	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
0 (無添加)	130	48.0	65.0
0.001	130	59.0	68.0
0.002	129	84.0	92.3
0.005	129	84.5	92.6
0.008	128	84.5	93.7
0.01	126	85.0	94.5
0.02	124	86.0	93.4
0.05	120	86.0	93.4
0.1	114	86.2	92.0
0.2	110	84.8	90.2
0.5	90	73.2	79.6
0.8	82	62.3	68.7
1.0	64	51.0	57.6

【0027】無水 SiO_2 を添加しない電池では、60℃4週間保存にともない非常に大きな容量低下を示す。一方、無水 SiO_2 を添加した電池では容量維持率および容量回復率が高い。しかし、電池の初期容量は無水 SiO_2 の添加量が0.2モルを越えると急激に減少している。したがって、特に容量維持率が80%以上で、容量回復率が85%以上であった無水 SiO_2 の添加濃度0.002~0.2モルの範囲が望ましいことがわかった。このように正極への無水 SiO_2 の添加は高温保存にともなう容量低下を抑制する効果がある。

【0028】（実施例2）つぎに、 Al_2O_3 についての検討を行った。

【0029】電池の製造および高温保存試験は実施例1と同様に行った。上記各電池の60℃4週間保存にともなう電池内部抵抗の変化を示す図3において、 Al_2O_3 を添加しない電池では、保存直後から急激な電池内部抵抗の増加が認められ、4週間後には30Ω以上になる。一方、実施例の電池においては、電池内部抵抗の増加は小さいものである。

【0030】また、（表2）には、各電池の正極合剤1g当りの初期放電容量および4週間後の容量維持率、容量回復率を示す。

【0031】

【表2】

Al ₂ O ₃ 添加濃度 (正極活物質に 対するモル比)	初期容量 (mAh/g-合剤)	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
0 (無添加)	130	48.0	60.0
0.001	128	55.5	62.0
0.002	126	80.2	87.6
0.005	125	80.1	88.1
0.008	123	80.0	88.6
0.01	121	81.4	89.4
0.02	120	82.4	88.8
0.05	120	82.5	88.4
0.1	111	82.7	87.3
0.2	101	79.9	85.1
0.5	74	65.4	68.2
0.8	62	57.4	63.8
1.0	44	58.3	64.0

【0032】 Al₂O₃を添加しない電池では、60℃4週間保存にともない非常に大きな容量低下を示すが、Al₂O₃を添加した電池では容量維持率および容量回復率が高い。しかし、電池の初期容量はAl₂O₃の添加量が0.2モルを越えると急激に減少している。したがって、特に容量維持率が75%以上で、容量回復率が80%以上であったAl₂O₃の添加濃度0.002~0.2モルの範囲が望ましいことがわかった。このように正極へのAl₂O₃の添加は高温保存にともなう容量低下を抑制する効果がある。

【0033】 また、固体酸として、V₂O₅、IrO₂を用いた場合にも同様の効果が認められた。

【0034】 検討した固体酸の中では高温保存特性への効果は無水SiO₂の場合に最も顕著であった。

【0035】 以上のように、LiCoO₂で表わされる複合酸化物を正極活物質とする非水電解液電池において、正極中に固体酸を添加することにより、高温保存特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【0036】 さらに、これらの固体酸を混合して添加した場合にも同様の効果が認められた。

【0037】 以上の実施例では、電解液として1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用いた場合の結果であるが、電解液としてこれ以外に、溶質として6フッ化リン酸リチウムやトリフロロメタンスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのカーボネート類、ガンマーブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類を用いた電解液が良好であっ

た。しかしながら、ジメトキシエタンやテトラヒドロフランなどのエーテル類を使用した場合には、高温保存特性は悪く、電解液中にルイス酸を添加することにより高温保存特性の向上は認められなかった。実施例では正極は4V以上の電圧となるため、エーテル類は酸化されるためと考えている。

【0038】

【発明の効果】 以上の実施例の説明で明らかなように本発明の非水電解液二次電池によれば、リチウムを吸蔵放出できる負極、LiCoO₂で表わされる複合酸化物を活物質とする正極および非水電解液を有し、前記正極中に固体酸を添加したものをを用いることにより高温保存特性が良好な非水電解液二次電池を得ることができ、産業上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例の非水電解液二次電池の縦断面図

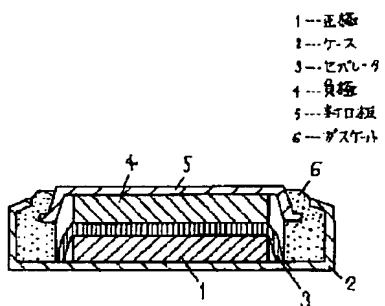
【図2】 同実施例1の電池の60℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を示したグラフ

【図3】 同実施例2の電池の60℃保存にともなう電池内部抵抗の変化を示したグラフ

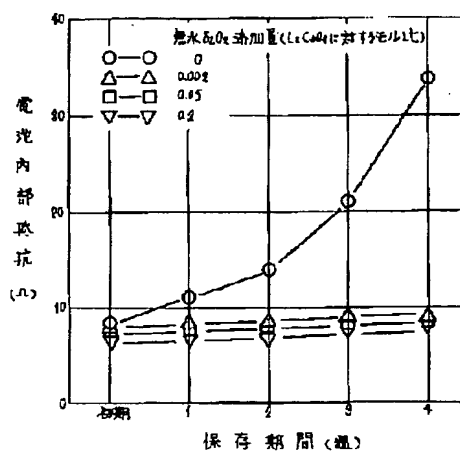
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 封口板
- 6 ガスケット

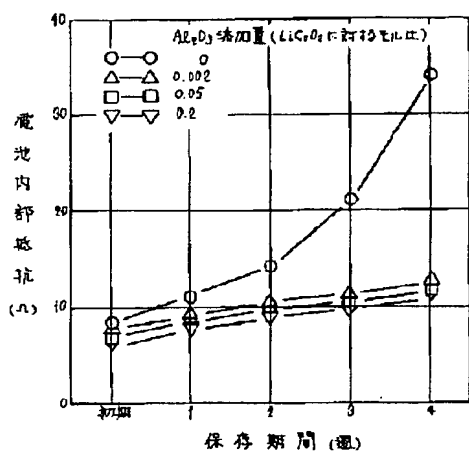
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内